

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09000928 A**

(43) Date of publication of application: **07 . 01 . 97**

(51) Int. Cl

**B01J 23/63  
B01D 53/56  
B01D 53/81  
B01D 53/86  
B01D 53/94  
B01J 20/06**

(21) Application number: **07158234**

(22) Date of filing: **23 . 06 . 95**

(71) Applicant: **NGK INSULATORS LTD**

(72) Inventor: **NODA NAOMI  
SHIBAGAKI YUKINARI  
MIZUNO HIROSHIGE  
TAKAHASHI AKIRA**

(54) LOW-TEMPERATURE IGNITABLE CATALYST COMPOSITION AND LOW-TEMPERATURE IGNITABLE CATALYST FOR PURIFICATION OF WASTE GAS AS WELL AS WASTE GAS PURIFYING DEVICE AND WASTE GAS PURIFYING METHOD UTILIZING THE SAME

(57) Abstract:

PURPOSE: To make it possible to effectively develop a purification capacity at a low temp. by incorporating a noble metal and a nitrogen dioxide absorbent consisting of an element having an effect of absorbing nitrogen dioxide or its oxide into the above compsn. and bringing the combustible components and nitrogen dioxide in waste gases into reaction at the oxidation reaction ignition temp. of oxygen or below in such a manner that the reaction heat thereof heats the catalyst compsn., etc.

CONSTITUTION: This low-temp. ignitable catalyst compsn. is prep'd. by incorporating the noble metal, for example Pt, and the nitrogen dioxide absorbent consisting of the element having the effect of absorbing the nitrogen dioxide or its oxide, for example, alkaline metal or its oxide into the compsn. The compsn. is so formed as to react with the combustible components at a temp. lower than the temp. of oxygen. As a result, NO<sub>2</sub> is absorbed and concentrated by the nitrogen dioxide absorbent and is released at the time of cold starting to bring the combustible components in the waste gases into contact with the NO<sub>2</sub> at the low temp. on the noble metal. The temp. of the catalyst molding itself is raised by the reaction heat generated by this reaction, by which the purification capacity is improved.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-928

(43) 公開日 平成9年(1997)1月7日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 23/63			B 01 J 23/56	A
B 01 D 53/56			20/06	C
53/81			B 01 D 53/34	129 A
53/86	ZAB		53/36	ZAB
53/94				102 A

審査請求 未請求 請求項の数37 OL (全19頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-158234

(22) 出願日 平成7年(1995)6月23日

(71) 出願人 000004064  
日本碍子株式会社  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号  
(72) 発明者 野田 直美  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内  
(72) 発明者 柴垣 行成  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内  
(72) 発明者 水野 宏重  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 渡邊 一平

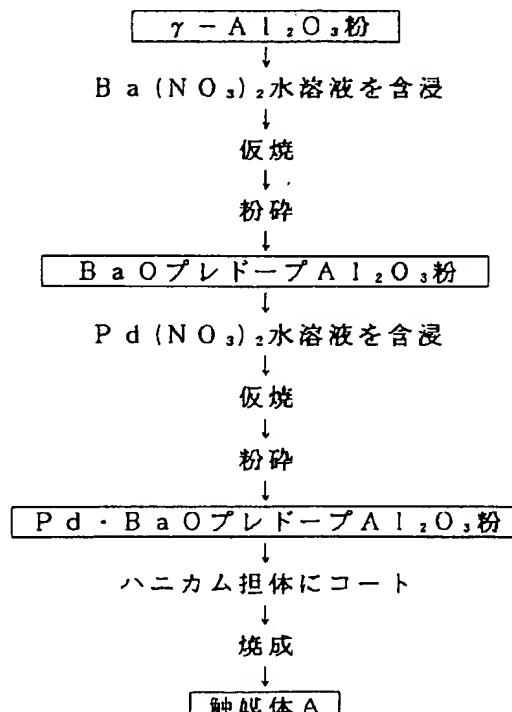
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用の低温着火性触媒組成物及び低温着火性触媒体並びにこれらを利用した排ガス浄化装置及び排ガス浄化方法

(57) 【要約】

【構成】 炭化水素、窒素酸化物及び一酸化炭素を含有する排ガスを低温で浄化し得る低温着火性触媒組成物であって、貴金属と、二酸化窒素の吸収作用を有する元素又はその酸化物からなる二酸化窒素吸収剤とを含み、排ガス中の可燃成分と二酸化窒素とが、排ガス中の可燃成分と酸素との酸化反応の着火温度より低い温度で反応し、排ガスの一部を浄化するとともに、その反応熱によって当該触媒組成物及びその周囲温度を高めることにより、排ガス中の炭化水素、窒素酸化物及び一酸化炭素を浄化することを特徴とする低温着火性触媒組成物。

【効果】 エンジンのコールドスタート時に大量に放出されるHCを効果的に浄化することができる。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭化水素、窒素酸化物及び一酸化炭素を含有する排ガスを低温で浄化し得る低温着火性触媒組成物であつて、

貴金属と、二酸化窒素の吸収作用を有する元素又はその酸化物からなる二酸化窒素吸収剤とを含み、  
排ガス中の可燃成分と二酸化窒素とが、排ガス中の可燃成分と酸素との酸化反応の着火温度より低い温度で反応し、排ガスの一部を浄化するとともに、その反応熱によって当該触媒組成物及びその周囲温度を高めることにより、排ガス中の炭化水素、窒素酸化物及び一酸化炭素を浄化することを特徴とする低温着火性触媒組成物。

【請求項 2】 前記二酸化窒素が、排ガス中に当初より含まれているものと、排ガス中の一酸化窒素が貴金属上にて排ガス中の酸素と反応して形成されるものである請求項 1 記載の低温着火性触媒組成物。

【請求項 3】 前記二酸化窒素が、排ガス中に当初より含まれているものと、外部より供給されるものである請求項 1 記載の低温着火性触媒組成物。

【請求項 4】 エンジンのコールドスタート時に、二酸化窒素を二酸化窒素吸収剤により吸収するとともに、二酸化窒素を放出又は拡散して貴金属上で可燃成分と反応させる請求項 2 又は 3 記載の低温着火性触媒組成物。

【請求項 5】 定常運転時に二酸化窒素を二酸化窒素吸収剤により吸収貯蔵しておき、次のエンジンのコールドスタート時に、上記の予め貯蔵しておいた二酸化窒素を放出又は拡散して、貴金属上で可燃成分と反応させる請求項 2 又は 3 記載の低温着火性触媒組成物。

【請求項 6】 二酸化窒素吸収剤を構成する元素が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、遷移金属及びアクチニド元素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の低温着火性触媒組成物。

【請求項 7】 二酸化窒素吸収剤を構成する元素が、Li、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Ti、Zr、Hf、La、Ce、Pr、Nd、Th 及び U からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の低温着火性触媒組成物。

【請求項 8】 二酸化窒素吸収剤を構成する元素が、Cs、Mg、Sr、Ba、Y、Zr、Hf、La、Ce 及び Th からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の低温着火性触媒組成物。

【請求項 9】 二酸化窒素吸収剤を構成する酸化物が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、遷移金属及びアクチニド元素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素の酸化物又は複合酸化物である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の低温着火性触媒組成物。

【請求項 10】 二酸化窒素吸収剤を構成する酸化物が、Li、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Ti、Zr、Hf、La、Ce、Pr、Nd、Th 及び U からなる群から選ばれる少

なる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素の酸化物又は複合酸化物である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の低温着火性触媒組成物。

【請求項 11】 二酸化窒素吸収剤を構成する酸化物が、Cs、Mg、Sr、Ba、Y、Zr、Hf、La、Ce 及び Th からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素の酸化物又は複合酸化物である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の低温着火性触媒組成物。

10 【請求項 12】 貵金属が、Pt、Pd 及び Rh のうちの少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の低温着火性触媒組成物。

【請求項 13】 貵金属が、Pt 及び／又は Pd である請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の低温着火性触媒組成物。

【請求項 14】 更に Ce O<sub>2</sub> が含まれた請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載の低温着火性触媒組成物。

【請求項 15】 炭化水素、窒素酸化物及び一酸化炭素を含有する排ガスを低温で浄化し得る低温着火性触媒体であつて、

20 担体上に、貴金属と二酸化窒素の吸収作用を有する元素又はその酸化物からなる二酸化窒素吸収剤とを含む触媒層が担持されてなり、  
排ガス中の可燃成分と二酸化窒素とが、排ガス中の可燃成分と酸素との酸化反応の着火温度より低い温度で反応し、排ガスの一部を浄化するとともに、その反応熱によって当該触媒体及びその周囲温度を高めることにより、排ガス中の炭化水素、窒素酸化物及び一酸化炭素を浄化することを特徴とする低温着火性触媒体。

【請求項 16】 前記担体が、モノリス担体である請求項 15 記載の低温着火性触媒体。

【請求項 17】 前記二酸化窒素が、排ガス中に当初より含まれているものと、排ガス中の一酸化窒素が貴金属上にて排ガス中の酸素と反応して形成されるものである請求項 15 記載の低温着火性触媒体。

【請求項 18】 前記二酸化窒素が、排ガス中に当初より含まれているものと、外部より供給されるものである請求項 15 記載の低温着火性触媒体。

【請求項 19】 エンジンのコールドスタート時に、二酸化窒素を二酸化窒素吸収剤により吸収するとともに、二酸化窒素を放出又は拡散して貴金属上で可燃成分と反応させる請求項 17 又は 18 記載の低温着火性触媒体。

40 【請求項 20】 定常運転時に二酸化窒素を二酸化窒素吸収剤により吸収貯蔵しておき、次のエンジンのコールドスタート時に、上記の予め貯蔵しておいた二酸化窒素を放出又は拡散して、貴金属上で可燃成分と反応させる請求項 17 又は 18 記載の低温着火性触媒体。

【請求項 21】 触媒層が、貴金属を含む層と二酸化窒素吸収剤を含む層とからなり、各層がそれぞれ別個のモノリス担体上に担持されてなる請求項 16 記載の低温着火性触媒体。

【請求項22】触媒層が、貴金属を含む層と二酸化窒素吸収剤を含む層とからなり、各層がそれぞれ1つのモノリス担体上において排ガス流れ方向に分離して担持されてなる請求項16記載の低温着火性触媒体。

【請求項23】触媒層が、貴金属を含む層と二酸化窒素吸収剤を含む層とからなり、各層が担体上に層状に重ねて担持されてなる請求項15又は16記載の低温着火性触媒体。

【請求項24】触媒層中に、貴金属と二酸化窒素吸収剤とが混在している請求項15又は16記載の低温着火性触媒体。

【請求項25】二酸化窒素吸収剤を構成する元素が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、遷移金属及びアクチニド元素からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項15～24のいずれかに記載の低温着火性触媒体。

【請求項26】二酸化窒素吸収剤を構成する元素が、Li、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Ti、Zr、Hf、La、Ce、Pr、Nd、Th及びUからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項15～24のいずれかに記載の低温着火性触媒体。

【請求項27】二酸化窒素吸収剤を構成する元素が、Cs、Mg、Sr、Ba、Y、Zr、Hf、La、Ce及びThからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項15～24のいずれかに記載の低温着火性触媒体。

【請求項28】二酸化窒素吸収剤を構成する酸化物が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、遷移金属及びアクチニド元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物又は複合酸化物である請求項15～24のいずれかに記載の低温着火性触媒体。

【請求項29】二酸化窒素吸収剤を構成する酸化物が、Li、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Ti、Zr、Hf、La、Ce、Pr、Nd、Th及びUからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物又は複合酸化物である請求項15～24のいずれかに記載の低温着火性触媒体。

【請求項30】二酸化窒素吸収剤を構成する酸化物が、Cs、Mg、Sr、Ba、Y、Zr、Hf、La、Ce及びThからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物又は複合酸化物である請求項15～24のいずれかに記載の低温着火性触媒体。

【請求項31】貴金属が、Pt、Pd及びRhのうちの少なくとも1種である請求項15～30のいずれかに記載の低温着火性触媒体。

【請求項32】貴金属が、Pt及び／又はPdである請求項15～30のいずれかに記載の低温着火性触媒体。

【請求項33】貴金属の量が、10～700g/f t  
3 (エフ・エフ・エフ・エフ・エフ・エフ) である請求項16記載の低温着

火性触媒体。

【請求項34】触媒層中に、CeO<sub>2</sub>が含まれた請求項15～33のいずれかに記載の低温着火性触媒体。

【請求項35】内燃機関の排気管内に、請求項1～14記載の低温着火性触媒組成物又は請求項15～34記載の低温着火性触媒体と、当該低温着火性触媒組成物又は当該低温着火性触媒体の上流側及び／又は下流側に、更に別個の排ガス浄化用触媒を配置してなることを特徴とする排ガス浄化装置。

【請求項36】別個の排ガス浄化用触媒が、請求項1～14記載の低温着火性触媒組成物又は請求項15～34記載の低温着火性触媒体である請求項35記載の排ガス浄化装置。

【請求項37】請求項1～14記載の低温着火性触媒組成物又は請求項15～34記載の低温着火性触媒体を、内燃機関の排気管内に配置して、排ガス中の有害物質を浄化するに当たり、エンジンのコールドスタート時のある一定期間、排ガス中に酸化性ガスの添加を行うか、又は燃焼用空気量と燃料量とを排ガス中の酸素量が増加する方向へ調整することを特徴とする排ガス浄化方法。

【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車等の内燃機関から放出される排ガス中の炭化水素(HC)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)、一酸化炭素(CO)等の有害物質を浄化するための触媒組成物、触媒体、排ガス浄化装置及び排ガス浄化方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】自動車等の内燃機関から放出される排ガスを浄化するための触媒技術は、従来種々提案されている。例えば、国際公開WO 93/07363号には、排気通路内にNO<sub>x</sub>吸収剤を配置して、排ガスの空燃費がリーンのときにNO<sub>x</sub>を吸収し、排ガス中の酸素濃度を低下させたときにNO<sub>x</sub>を放出するようにした排ガス浄化装置が開示されている。

【0003】また、米国特許4,902,487号には、ディーゼル排ガス中のパーティキュレートをフィルターで捕集し、これをNO<sub>2</sub>を酸化剤として使用することにより225～300℃程度の低温で燃焼させると技術が開示されている。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、近年においてはガソリンエンジンのコールドスタート時に排出される未燃焼の可燃成分(HC、CO、H<sub>2</sub>等)、特にHCを効果的に浄化処理することが重要な技術課題の1つとなっている。すなわち、コールドスタート時は、通常、空燃比リッチの状態で運転されるため排ガス中に含まれるHCが多い上、触媒がその作用温度に到達していないため活性能が低く、多くのHCが未浄化のまま大気中に

放出され易い。そこで、コールドスタート時における排ガス中のHCを効果的に浄化できる技術が所望されている。

【0005】このような観点から、上記の従来技術を検討した場合、国際公開WO 93/07363号のものは、リーンバーンエンジン及びディーゼルエンジンから定常走行時に排出されるNO<sub>x</sub>の浄化を目的としたものであり、コールドスタート時のHC浄化を考慮したものではなく、また、反応熱を有効活用しようとする思想はない。更に、この浄化装置は、NO<sub>x</sub>吸収剤が飽和する前に、排ガスの空燃比をリーンから意図的に理論空燃比又はリッチにしてNO<sub>x</sub>を放出させ、還元浄化するもので、リーンから理論空燃比又はリッチへの空燃比制御を繰り返しながら、高温で長時間使用されるものである。

【0006】米国特許4,902,487号に開示された技術も、ディーゼル排ガスのパーティキュレートの処理のためのものであって、ガソリンエンジンのコールドスタート時の排ガス浄化を鑑みたものではない。また、パーティキュレートを燃焼させるためのNO<sub>2</sub>は、排ガス中に含まれるNOからPtを触媒として得るとしているが、NO<sub>2</sub>を吸収したり濃縮したりして用いるといった思想がないため、ディーゼルパーティキュレートを処理するに十分な量のNO<sub>2</sub>を供給することが困難である。更に、ディーゼル排ガスのパーティキュレートは、平均粒径0.2μm程度の固形粒子であるため、ガソリンエンジン排ガス中のHC等の可燃成分とは異なり、貴金属上に堆積はするが吸着はせず、このためディーゼルパーティキュレートがNO<sub>2</sub>と貴金属上で出会って反応に至る確率は低いと考えられる。

【0007】本発明は、これら従来技術では困難であったコールドスタート時における排ガス中のHCの浄化を効果的に行うべく、より低い温度で浄化能を発現する低温着火性の触媒組成物及び触媒体並びにこれらを利用した排ガス浄化装置及び排ガス浄化方法を提供することを目的とする。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、炭化水素、窒素酸化物及び一酸化炭素を含有する排ガスを低温で浄化し得る低温着火性触媒組成物であって、貴金属と、二酸化窒素の吸収作用を有する元素又はその酸化物からなる二酸化窒素吸収剤とを含み、排ガス中の可燃成分と二酸化窒素とが、排ガス中の可燃成分と酸素との酸化反応の着火温度より低い温度で反応し、排ガスの一部を浄化するとともに、その反応熱によって当該触媒組成物及びその周囲温度を高めることにより、排ガス中の炭化水素、窒素酸化物及び一酸化炭素を浄化することを特徴とする低温着火性触媒組成物（第1発明）、が提供される。

【0009】また、本発明によれば、炭化水素、窒素酸化物及び一酸化炭素を含有する排ガスを低温で浄化し得

る低温着火性触媒体であって、担体上に、貴金属と二酸化窒素の吸収作用を有する元素又はその酸化物からなる二酸化窒素吸収剤とを含む触媒層が担持されてなり、排ガス中の可燃成分と二酸化窒素とが、排ガス中の可燃成分と酸素との酸化反応の着火温度より低い温度で反応し、排ガスの一部を浄化するとともに、その反応熱によって当該触媒体及びその周囲温度を高めることにより、排ガス中の炭化水素、窒素酸化物及び一酸化炭素を浄化することを特徴とする低温着火性触媒体（第2発明）、が提供される。

【0010】更に、本発明によれば、内燃機関の排気管内に、上記低温着火性触媒組成物又は上記低温着火性触媒体と、これら低温着火性触媒組成物又は低温着火性触媒体の上流側及び／又は下流側に、更に別個の排ガス浄化用触媒を配置してなることを特徴とする排ガス浄化装置（第3発明）、が提供される。

【0011】更にまた、本発明によれば、上記低温着火性触媒組成物又は上記低温着火性触媒体を、内燃機関の排気管内に配置して、排ガス中の有害物質を浄化するに当たり、エンジンのコールドスタート時のある一定期間、排ガス中に酸化性ガスの添加を行うか、又は燃焼用空気量と燃料量とを排ガス中の酸素量が増加する方向へ調整することを特徴とする排ガス浄化方法（第4発明）、が提供される。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。第1発明に係る低温着火性触媒組成物は、貴金属と、二酸化窒素（NO<sub>2</sub>）の吸収作用を有する元素又はその酸化物からなる二酸化窒素吸収剤とを含む。NO<sub>2</sub>はそれ自体が非常に活性なので酸素（O<sub>2</sub>）より低い温度にて可燃成分と反応し得る。したがって、NO<sub>2</sub>を二酸化窒素吸収剤に吸収させて濃縮し、コールドスタート時に放出されることにより、貴金属上で排ガス中の可燃成分がNO<sub>2</sub>と低い温度で反応し、この反応自体により排ガスの一部を浄化するとともに、この反応で発生した反応熱で当該触媒組成物自体の温度を上昇させて浄化能を一層向上させる。

【0013】このように、本発明の低温着火性触媒組成物では、最初のNO<sub>2</sub>の可燃成分との反応が、いわば着火のトリガーとなって、触媒組成物全体の浄化能を急峻に発現させる。また、内燃機関の排気管内にて、この触媒組成物の存在位置よりも排ガス流れ方向の下流側に更に別個の触媒体を併載した場合には、上記反応熱が当該触媒組成物のみならず併載した触媒体の温度も高めてその着火をも促す。

【0014】なお、NO<sub>2</sub>がコールドスタート時に発生する可燃成分に対し充分量存在しなくとも、可燃成分とNO<sub>2</sub>との反応熱によって低温着火性触媒組成物やその下流側に併載された触媒体が、可燃成分とO<sub>2</sub>との反応が起こり得る温度に到達すれば、後は可燃成分とO<sub>2</sub>との反応が並行して（NO<sub>2</sub>が無くなればそれのみが）進

行する。

【0015】可燃成分との反応に供されるNO<sub>2</sub>は、排ガス中に当初より含まれている微量分以外は、貴金属上での排ガス中の一酸化窒素(NO)とO<sub>2</sub>との反応によって得られたものでもよいし、外部より供給されたものでもよいが、自動車等の移動床の場合にはNO<sub>2</sub>供給源を搭載することの困難性の問題から前者の方が好ましい。

【0016】また、本発明では、NO<sub>2</sub>は二酸化窒素吸収剤に一旦吸収された後、放出又は拡散されて貴金属上での可燃成分との反応に供されるが、NO<sub>2</sub>の吸収と放出又は拡散とは、コールドスタート時に同時に行われてもよいし、定常運転時に予めNO<sub>2</sub>を二酸化窒素吸収剤に吸収貯蔵しておき、次のコールドスタート時にこの予め貯蔵しておいたNO<sub>2</sub>を放出又は拡散するようにしてもよい。また、定常運転時に予めNO<sub>2</sub>を二酸化窒素吸収剤に吸収貯蔵しておき、なおかつコールドスタート時にも更にNO<sub>2</sub>の吸収しながら放出又は拡散するようにしてもよい。

【0017】吸収と放出又は拡散とを同時に行う方式は、コールドスタート時に比較的多量のNOが排出される系、あるいは外部から比較的多量にNO<sub>2</sub>を導入し得る系において効果的である。一方、予めNO<sub>2</sub>を貯蔵しておく方式は、定常運転中に時間をかけてNO<sub>2</sub>を貯蔵することができるので、コールドスタート時にNOを十

可燃成分(HC、CO、H<sub>2</sub>等) + NO<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

【化3】

可燃成分(HC、CO、H<sub>2</sub>等) + O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

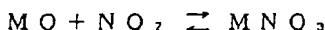
(化2で反応熱が発生した後)

【0022】これらの反応を行わせるための貴金属として、Pt、Pd及びRhのうちの少なくとも1種が好適に用いられるが、Rhを用いた場合には、上記反応の他、NO<sub>x</sub>分解反応やNO<sub>x</sub>還元反応も併発するため、Pt及び/又はPdがより好適に用いられる。

【0023】二酸化窒素吸収剤は、二酸化窒素吸収作用を有する所定の金属元素又はその酸化物(複合酸化物含む)から構成される。NO<sub>2</sub>を吸収・放出するという現象については、どの金属元素(M)の酸化物(MO)でも、次の平衡式が成立つ。

【0024】

【化4】



【0025】しかし、NO<sub>2</sub>は酸性分子なので、金属酸化物の固体塩基性が大きいほどNO<sub>2</sub>をよく吸収する。また、NO<sub>2</sub>の放出に関しては、固体塩基性が大きいほど高温までNO<sub>2</sub>を保持し、放出しにくい。そのため、本発明では、適度に固体塩基性の大きい金属酸化物を選ぶ必要がある。このような観点から、本発明において二酸化窒素吸収剤にふさわしいものとして、アルカリ金

分に供給できない場合にも可能である。ただし、コールドスタート時のために貯蔵されるNO<sub>2</sub>量が、前回の定常運転時の運転状況に左右される。

【0018】貴金属は、外部よりNO<sub>2</sub>を供給する場合には、NO<sub>2</sub>と可燃成分とを反応させるためにのみ必要であり、一方、排ガス中のNOとO<sub>2</sub>との反応によってNO<sub>2</sub>を得る場合には、NO<sub>2</sub>を発生させるためと、可燃成分とNO<sub>2</sub>とを反応させるためとに必要となる。

【0019】NO<sub>2</sub>を発生させるための貴金属(以下、「発生PM」という)と、可燃成分とNO<sub>2</sub>とを反応させるための貴金属(以下、「反応PM」という)は兼用であってもよく、各々専用に設けても良い。兼用で有る場合には、必然的に貴金属は1つの場所(実質的にNO<sub>2</sub>吸収剤も同じ場所となる)に配置されることになるが、専用である場合には、発生PMと反応PMは同種でも異種でもよく、同じ場所に配置されていても、異なる場所に配置されていてもよい。

【0020】本発明において、貴金属上で起こる反応のうち重要なものとして次の化1～化3に示すものがある。

【0021】

【化1】



【化2】

20

【化3】

可燃成分(HC、CO、H<sub>2</sub>等) + NO<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

属、アルカリ土類金属、希土類、遷移金属及びアクチニド元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素又はその酸化物(複合酸化物含む)が挙げられる。

【0026】また、これらの内でも耐久性の点に好ましいものとして、Li、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Y、Ti、Zr、Hf、La、Ce、Pr、Nd、Th及びUからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素又はその酸化物(複合酸化物含む)が挙げられる。更に、コスト、耐久性等を考慮した場合、特に好ましいものとして、Cs、Mg、Sr、Ba、Y、Zr、Hf、La、Ce及びThからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素又はその酸化物(複合酸化物含む)が挙げられる。

【0027】本発明では、NO<sub>2</sub>が着火トリガーとして作用し、一旦反応熱が発生すると、その反応熱は可燃成分とO<sub>2</sub>との酸化反応の着火も促進するため、O<sub>2</sub>の貯蔵・放出能を有するCeO<sub>2</sub>を触媒組成物中に添加しておくことが好ましい。また、CeO<sub>2</sub>を添加することにより、三元触媒操作範囲(ウィンドウ)が広がるので、定常運転中の三元性能も向上する。ただし、低温着火性触

50

媒組成物中にRhを含む場合には、RhはCeO<sub>2</sub>等と固溶体を作り易く失活の原因となるため、RhとCeO<sub>2</sub>は分離した形で低温着火性触媒組成物に含有されることが好ましい。CeO<sub>2</sub>は、ZrO<sub>2</sub>と複合酸化物を形成させることが、酸素貯蔵能を更に向かせ好ましい。

【0028】第1発明に係る低温着火性触媒組成物の使用形態は特に限定されず、例えばこの組成物自体で所定の構造体を形成して用いてもよいし、担体上に担持して用いてもよい。

【0029】次に、第2発明について説明する。第2発明に係る低温着火性触媒体は、担体上に、貴金属と二酸化窒素の吸収作用を有する元素又はその酸化物からなる二酸化窒素吸収剤とを含む触媒層が担持されてなる。この触媒体による排ガス浄化機構は、上述した第1発明の低温着火性触媒組成物のそれと同様である。ただし、この触媒体は、第1発明の低温着火性触媒組成物に含まれるのと同じ貴金属及び二酸化窒素吸収剤を含む触媒層を所定の担体上に担持することにより構成されるものである。

【0030】担体の種類は特に限定されず、モノリス担体、ペレット、ビーズ、リング等の各種担体を使用できるが、このうちモノリス担体を用いるのが最も好ましい。モノリス担体とは、一般的にハニカム構造体といわれ、隔壁により仕切られた多数の貫通孔（セル）を有する構造体を意味する。モノリス担体の材料としてはコーディエライト、ムライト等のセラミック質のもの、Fe-Cr-Al合金等の耐熱性ステンレス鋼よりなるフォイル型の金属質のもの、粉末冶金を利用してハニカム構造に成形した金属質のものが好適に用いられる。

【0031】また、モノリス担体の貫通孔形状（セル形状）は、円形、多角形、コルゲート形等の任意の形状でよく、モノリス担体の外形は設置する排気系の内形状に適した所定形状に形成する。モノリス担体のセル密度も特に限定されないが、6～1500セル／インチ<sup>2</sup>（cm<sup>-2</sup>）（0.9～233セル/cm<sup>2</sup>）の範囲のセル密度とすることが好ましい。また隔壁の厚さは50～200μmの範囲が好ましい。

【0032】モノリス担体は多孔質であっても非多孔質でもよくその気孔率は制限されないが、強度特性、耐酸化性、耐食性、及び触媒層との密着性の点から、好ましくは0～50%、更に好ましくは5～25%の範囲とする。また、金属質のモノリス担体に、電極を設けて通電加熱可能にしたもの（ハニカムヒーター）をもちいてよい。

【0033】担体上に担持される触媒層は、触媒層中に貴金属と二酸化窒素吸収剤とが混在した状態で存在するものでもよく、また、触媒層を貴金属を含む層と二酸化窒素吸収剤を含む層とに分けて、各層をそれぞれ別個のモノリス担体上に担持したり、各層を1つのモノリス担体上において排ガス流れ方向に分離して担持してもよ

い。また、上記各層を担体（モノリス担体に限らない）上に層状に重ねて担持するようにしてもよい。

【0034】触媒層中に貴金属と二酸化窒素吸収剤とが混在する場合、及び各層を担体上に層状に重ねて担持する場合には、貴金属と二酸化窒素吸収剤とが、排ガス流れ方向に対して間隔を置かず、ほぼ同じ位置に存在する構成となる。特に、触媒層中に貴金属と二酸化窒素吸収剤とが混在する場合には、貴金属と二酸化窒素吸収剤との接触効率が高く、このため貴金属上で発生させたNO<sub>2</sub>の吸収効率が高くなる。また、二酸化窒素吸収剤から放出されたNO<sub>2</sub>が貴金属上で可燃成分と出会い反応を起こす機会が増すという点でも好ましい。

【0035】貴金属を含む層と二酸化窒素吸収剤を含む層とを担体上に層状に重ねて担持した場合にも、各層に含まれる貴金属と二酸化窒素吸収剤とは互いの層の境界面で十分広く接觸しているので、貴金属と二酸化窒素吸収剤とが混在する場合と同様の効果が得られる。また、貴金属と二酸化窒素吸収剤との耐熱性が大きく異なる組み合わせとなる場合、これらが混在した状態のものは、耐熱性の低い方が凝集する際に、耐熱性の高い方をも巻き込んで凝集する可能性が高いが、貴金属を含む層と二酸化窒素吸収剤を含む層とを層状に重ねたものでは、このような事態を防ぐことができる。

【0036】なお、貴金属を含む層と二酸化窒素吸収剤を含む層とを層状に重ねて担持する場合には、『気相中からのNOの貴金属上への吸着→NO<sub>2</sub>発生→吸収→放出・拡散→反応→反応生成物（CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等）の気相中への放出』という流れがスムーズに進行するように、貴金属を含む層を上層にし、二酸化窒素吸収剤を含む層を下層とすることが好ましい。

【0037】また、2種以上の貴金属を使用する場合には、合金化を防ぐため、更に各貴金属毎に複数の層に分けてこれらを層状に重ねて担持してもよい。2種以上の二酸化窒素吸収剤を使用する場合には、それらが混在していてもよいし、各二酸化窒素吸収剤毎に複数の層に分けてこれらを層状に重ねて担持してもよい。

【0038】一方、触媒層を貴金属を含む層と二酸化窒素吸収剤を含む層とに分けて、各層をそれぞれ別個のモノリス担体上に担持した場合、及びこれら各層を1つのモノリス担体上において排ガス流れ方向に分離して担持した場合には、貴金属と二酸化窒素吸収剤とが、排ガス流れ方向に分かれて存在する構成となる。

【0039】これらの場合には、貴金属と二酸化窒素吸収剤との接触効率が低いため、貴金属上で発生させたNO<sub>2</sub>の吸収効率、及び二酸化窒素吸収剤から放出されたNO<sub>2</sub>が貴金属上で可燃成分と出会い反応を起こす機会の多さの点では、上述の貴金属と二酸化窒素吸収剤とが混在する場合や、層状に重ねて担持する場合には及ばない。ただし、貴金属と二酸化窒素吸収剤との耐熱性が大きく異なる組み合わせた場合において耐熱性の

低い方が凝集する際に、耐熱性の高い方をも巻き込んで凝集するという事態を防止する観点からは、上述の層状に重ねて担持する場合よりも更に好ましい。

【0040】また、貴金属を含む層と二酸化窒素吸収剤を含む層とをそれぞれ別個のモノリス担体上に担持する場合には、各層を担持する担体として、異なる径や種類のモノリス担体を使用し得るという利点がある。貴金属を含む層と二酸化窒素吸収剤を含む層とを1つのモノリス担体上において排ガス流れ方向に分離して担持する場合には、このようなことはできないが、別個のモノリス担体に分けて担持する場合に比して、貴金属と二酸化窒素吸収剤とを近接させることができ、また、担体と担体との間の熱損失を防止できる。

【0041】また、上述の第1発明で説明したのと同様に、第2発明においても、排ガス中のNOとO<sub>2</sub>との反応によってNO<sub>2</sub>を得る場合には、発生PMと反応PMとを兼用にしても、それぞれ専用に設けてもよい。それぞれ専業に設ける場合には、これらを触媒層中に混在させてもよいし、触媒層を反応PMを含む層と発生PMを含む層とに分けて、各層を別個のモノリス担体に担持したり、1つのモノリス担体上において層状に担持させたり、異なる位置（例えば、上流側と下流側）に分けて担持させてもよい。また、これらの場合において、二酸化窒素吸収剤は、反応PMを含む層と発生PMを含む層のどちらか一方又は両方に混在させてもよいし、これらの層とは別に二酸化窒素吸収剤を含む層を設けて、同一のモノリス担体上の別の位置又は別個のモノリス担体上担持するようにしてもよい。

【0042】このように、発生PM、反応PM及び二酸化窒素吸収剤は、様々な配置をとることができるが、それぞれの存在位置は近接していることが好ましい。排ガス流れ方向の上流側から、発生PM（NO<sub>2</sub>を外部から供給する場合は不要）、二酸化窒素吸収剤、反応PMという順に並んでいれば、それぞれが排ガス流れ方向に分かれ配置されても各々の役割を果たし、（NO<sub>2</sub>発生→）吸收・貯蔵→放出→反応というサイクルが効果的に起こり得るが、二酸化窒素吸収剤から放出されたNO<sub>2</sub>が反応PM上で可燃成分と出会って反応を起こす機会を多くするために、二酸化窒素吸収剤と反応PMとが、排ガス流れ方向に対して間隔を置かず、ほぼ同じ位置に配置されることが好ましい。また、可燃成分との反応に供するNO<sub>2</sub>を排ガス中のNOから得る場合には、発生PM上で発生させたNO<sub>2</sub>の吸収効率を上げるために、発生PMも酸化窒素吸収剤と排ガス流れ方向に対して間隔を置かず、ほぼ同じ位置に配置されることが好ましい。

【0043】なお、第2発明において、触媒層に含まれる貴金属の種類、二酸化窒素吸収剤を構成する元素やその酸化物の種類等は、第1発明に係る低温着火性組成物の場合と同様である。また、第1発明と同様に、第2発明の触媒層中にけん引物質が添加されていることが好ま

しい。

【0044】触媒層には、貴金属及び/又は二酸化窒素吸収剤を高分散状態で担持させるための基体となる比表面積の大きな耐熱性無機酸化物を加えてもよい。この基体としては、活性アルミナ、ジルコニア、シリカ、チタニア、ゼオライト等が好適に使用できるが、中でも比表面積50m<sup>2</sup>/g以上の活性アルミナが好ましい。このような、高比表面積の活性アルミナ上に貴金属を担持させることにより、貴金属を高分散状態で担持させることができるのでなく、排ガスとの接触面積も大きくすることができます。

【0045】また、触媒層中の貴金属は、二酸化窒素吸収剤上に直接担持された状態となっていてもよく、この場合、貴金属と二酸化窒素吸収剤との接触効率が上がりNO<sub>2</sub>の受け渡し効率が良くなる。なお、二酸化窒素吸収剤も一旦活性アルミナに担持することにより排ガスとの接触効率を向上させることができる。したがって、例えば、活性アルミナ粉末上に二酸化窒素吸収剤と貴金属の両方を担持させた後、これを触媒層としてモノリス担体上に担持するのも好適な方法の一つである。

【0046】使用される貴金属の量は、少なすぎると十分な触媒効果が得られず、多すぎると焼結が起ころて分散性が低下し、コストも上昇する。好ましい貴金属量としては、担体としてモノリス担体を用いる場合、10～700g/f t<sup>3</sup>（モノリス担体体積）の範囲であり、より好ましくは30～250g/f t<sup>3</sup>（モノリス担体体積）の範囲である。

【0047】また、貴金属を基体や二酸化窒素吸収剤に担持する場合、これら基体や二酸化窒素吸収剤に対する貴金属の担持量は、0.1～30重量%が好ましい。0.1重量%未満では耐久性に問題があり、30重量%を超えると貴金属の分散性に問題がある。更にコストの面を考慮すると0.1～1.5重量%が好ましい。

【0048】二酸化窒素吸収剤の量は、担体としてモノリス担体を用いる場合、0.005～1.0g/cc（モノリス担体体積）とすることが好ましい。0.005g/cc未満では効果が不十分であり、1.0g/ccを超えると圧力損失が大きくなる。また、二酸化窒素吸収剤を活性アルミナ等の基体に担持する場合、基体に対する二酸化窒素吸収剤の担持量は10～100重量%が好ましく、NO<sub>2</sub>吸収容量の点で35～100重量%が更に好ましい。

【0049】担体上に担持される触媒層の膜厚は、10～150μmが好ましい。10μm未満では耐久性に問題があり、150μmを超えると排ガスが触媒層の深層部まで拡散しにくくなるため、深層部が有効に使われなくなる。

【0050】次に、第2発明に係る低温着火性触媒体の調製法の例を説明する。調製法は、貴金属及び/又は二酸化窒素吸収剤の担持方法の違いにより、主に以下の含

浸法とプレドープ法との2つに分けられる。

【0051】〔含浸法〕：担体上に、貴金属及び／又は二酸化窒素吸収剤を高分散させるための基体となる活性アルミナを担持して焼成し、アルミナ付き担体を作製する。そして、このアルミナに必要な貴金属及び／又は二酸化窒素吸収剤を担持させるために、貴金属及び／又は二酸化窒素吸収剤の溶けている溶液にアルミナ付き担体を浸し、その後乾燥、焼成する。あるいは、担体に直接二酸化窒素吸収剤を担持し、その二酸化窒素吸収剤付き担体を貴金属の溶けている溶液に浸漬した後、乾燥させ、焼成してもよい。また、担体にアルミナと二酸化窒素吸収剤との両方を担持し、そのアルミナと二酸化窒素吸収剤付き担体を、貴金属と更に必要に応じて二酸化窒素吸収剤の溶けている溶液に浸漬した後、乾燥させ、焼成してもよい。

【0052】〔プレドープ法〕：基体となる活性アルミナ粉に、予め貴金属及び／又は二酸化窒素吸収剤を担持した後、この貴金属及び／又は二酸化窒素吸収剤担持アルミナ粉を担体上に担持して焼成する。なお、貴金属は二酸化窒素吸収材の粉末に担持させてもよい。これらを担体上に担持するときには、必要に応じて更に二酸化窒素吸収剤の粉末を添加してもよい。また、2種以上の貴金属を担持する場合には、各貴金属同士を混ぜた後に活性アルミナ粉や二酸化窒素吸収材の粉末に担持させると、貴金属同士で合金化して性能劣化を招くおそれがある。そのため、このような2種類以上の貴金属を担持する場合には、例えばP<sub>t</sub>担持アルミナ粉、P<sub>d</sub>担持アルミナ粉、R<sub>h</sub>担持アルミナ粉といったように、1種類の貴金属のみを担持する粉末をそれぞれ別個に作った後、それらを混合して担体上に担持するのが好ましい。なお、貴金属を担持する場合には、耐久性の点で含浸法よりプレドープ法の方が好ましい。

【0053】以上、本願第1発明及び第2発明に係る低温着火性触媒組成物と低温着火性触媒体について説明したが、内燃機関の排気管内において、この低温着火性触媒組成物又は低温着火性触媒体と、その上流側及び／又は下流側に、更に別個の排ガス浄化用触媒を配置して、排ガス浄化装置（第3発明）を構成することができる。別個の排ガス浄化用触媒の配設位置としては、低温着火性触媒組成物又は低温着火性触媒体の上流側と下流側のどちらでもよく、更に上流側及び下流側の両方に配置することも好ましいが、どちらか一方の側にのみ配置する場合には、低温着火性触媒組成物又は低温着火性触媒体の反応熱を有効に利用し得る下流側が好ましい。すなわち、別個の排ガス浄化用触媒を、低温着火性触媒組成物又は低温着火性触媒体の下流側に配置することにより、低温着火性触媒組成物又は低温着火性触媒体の反応熱で別個の排ガス浄化用触媒の温度が高められ、当該別個の排ガス浄化用触媒の着火が促進される。なお、この別個の排ガス浄化用触媒、前記したような低温着火性触媒

組成物あるいは低温着火性触媒体であればより好ましい。

【0054】次に、第4発明に係る排ガス浄化方法について説明する。この方法では、第1発明に係る低温着火性触媒組成物又は第2発明に係る低温着火性触媒体を、内燃機関の排気管内に配置して、排ガス中の有害物質を浄化するに当たって、エンジンのコールドスタート時のある一定期間、排ガス中に酸化性ガスの添加を行うか、又は燃焼用空気量と燃料量とを排ガス中酸素量が増加する方向へ調整する。

【0055】コールドスタート時の排ガスは通常燃料リッチ雰囲気であるが、酸化性ガスの添加を行うか、あるいは燃焼用空気量と燃料量とを排ガス中酸素量が増加する方向へ調整してリッチの度合いを弱め、好ましくはストイキオヘリーン側へシフトされることにより、可燃成分とO<sub>2</sub>との反応が起こり易くなる。結果として、可燃成分とNO<sub>2</sub>との反応の着火温度に、可燃成分とO<sub>2</sub>との反応の着火温度が接近し、前者で発生する反応熱が後者に対して一層有効に活用される。

【0056】酸化性ガス（例えば二次空気）の導入位置は、第1発明の触媒組成物又は第2発明の触媒体を複数個配置し、又はこれら以外の別個の触媒も配置した場合には、少なくとも最下流に搭載される触媒より前（上流側）とする。これにより、導入位置以降の触媒が、低温着火性触媒組成物又は低温着火性触媒体で発生した反応熱と添加された酸化性ガスとを有効活用して、可燃成分とO<sub>2</sub>との反応を促進できる。なお、低温着火性触媒組成物又は低温着火性触媒体より前（上流側）から導入すれば、低温着火性触媒組成物又は低温着火性触媒体自身が自ら発生した反応熱を一層有効活用し、可燃成分とNO<sub>2</sub>との反応に加えて、可燃成分とO<sub>2</sub>との反応を併発できるので好ましい。

### 【0057】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0058】〔触媒体の調製方法の検討〕以下の手順により触媒体を調製し、後述する実施例及び比較例に供した。

【0059】（触媒体A）市販のγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に硝酸バリウム水溶液を含浸担持し、700℃で3時間で仮焼して、酸化バリウムーアルミナ複合酸化物を得た。そして、得られた酸化バリウムーアルミナ複合酸化物を解碎して酸化バリウムーアルミナ複合酸化物粉末（以下「複合酸化物α」という）にした。複合酸化物αに硝酸パラジウム水溶液と適量の酢酸を添加してボールミルで15時間解碎した。次いで得られたスラリーを100℃で15時間乾燥し、更に550℃で3時間焼成してPd-BaOプレドープAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。こうして得られたPd-BaOプレドープAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉と適量の水を混ぜ合わ

せ、更に適量の酢酸と、アルミナ固形分2.5%のアルミナゾルを添加し、ボールミルで15時間解碎して、担持スラリーを調製した。得られた担持スラリー中にモノリス担体（日本碍子（株）製のコーチェライトハニカム、直径93mm、長さ100mm）をディップして、 $P_d = 200\text{ g}/f t^3$ 、 $B_a O = 0.025\text{ g}/cc$ 、 $A_{12}O_3 = 0.10\text{ g}/cc$ となるように被覆し、乾燥工程及び焼成工程を経て、触媒体Aを形成した。工程の概略を図1に示す。

【0060】（触媒体B）硝酸バリウム水溶液と硝酸パラジウム水溶液を混合した混合液に、市販の $\gamma-A_{12}O_3$ を混ぜて700°Cで3時間仮焼し、 $P_d - B_a O$ プレドープ $A_{12}O_3$ 複合酸化物を得た。そして、得られた $P_d - B_a O A_{12}O_3$ 複合酸化物を解碎した後、適量の水を混ぜ合わせ、更に適量の酢酸と、アルミナ固形分2.5%のアルミナゾルを添加し、ボールミルで15時間解碎して、担持スラリーを調製した。得られた担持スラリー中にモノリス担体（日本碍子（株）製のコーチェライトハニカム、直径93mm、長さ100mm）をディップして、 $P_d = 200\text{ g}/f t^3$ 、 $B_a O = 0.025\text{ g}/cc$ 、 $A_{12}O_3 = 0.10\text{ g}/cc$ となるように被覆し、乾燥工程及び焼成工程を経て、触媒体Bを形成した。工程の概略を図2に示す。

【0061】（触媒体C）市販の $\gamma-A_{12}O_3$ と酸化バリウム粒子とを混合したものに、硝酸パラジウム水溶液を含浸担持し、550°Cで3時間焼成し、 $P_d$ プレドープ $A_{12}O_3 \cdot B_a O$ 複合酸化物を得た。得られた $P_d$ プレドープ $A_{12}O_3 \cdot B_a O$ 複合酸化物を解碎して $P_d$ プレドープ $A_{12}O_3 \cdot B_a O$ 複合酸化物粉末にした。この $P_d$ プレドープ $A_{12}O_3 \cdot B_a O$ 複合酸化物に、適量の水を混ぜ合わせ、更に適量の酢酸と、アルミナ固形分2.5%のアルミナゾルを添加し、ボールミルで15時間解碎して、担持スラリーを調製した。得られた担持スラリー中にモノリス担体（日本碍子（株）製のコーチェライトハニカム、直径93mm、長さ100mm）をディップして、 $P_d = 200\text{ g}/f t^3$ 、 $B_a O = 0.025\text{ g}/cc$ 、 $A_{12}O_3 = 0.10\text{ g}/cc$ となるように被覆し、乾燥工程及び焼成工程を経て、触媒体Cを形成した。工程の概略を図3に示す。

【0062】（触媒体D）酸化バリウム粒子に適量の水を混ぜ合わせ、更に適量の酢酸と、アルミナ固形分2.5%のアルミナゾルを添加し、ボールミルで15時間解碎して、担持スラリーを調製した。得られた担持スラリー中にモノリス担体（日本碍子（株）製のコーチェライトハニカム、直径93mm、長さ100mm）をディップして被覆し、乾燥工程及び焼成工程を経て、中間触媒体Aを得た。次に、市販の $A_{12}O_3$ 粉末に硝酸パラジウム水溶液と適量の酢酸を添加してボールミルで15時間解碎した。次いで得られたスラリーを100°Cで15時間乾燥し、更に550°Cで3時間焼成して $P_d - B_a O$ プレドープ $A_{12}O_3$ 粉を得た。こうして得られた $P_d - B_a O$ プレドープ $A_{12}O_3$ 粉と適量の水、酸化バリウム粉末を混ぜ合わせ、更に適量の酢酸と、アルミナ固形分2.5%のアルミナゾルを添加し、ボールミルで15時間解碎して、担持スラリーを調製した。得られた担持スラリー中にモノリス担体（日本碍子（株）製のコーチェライトハニカム、直径93mm、長さ100mm）をディップして、 $P_d = 200\text{ g}/f t^3$ 、 $B_a O = 0.025\text{ g}/cc$ 、 $A_{12}O_3 = 0.10\text{ g}/cc$ となるように被覆し、乾燥工程及び焼成工程を経て、触媒体Fを形成した。工程の概略を図6に示す。

$A_{12}O_3$ 粉を得た。こうして得られた $P_d$ プレドープ $A_{12}O_3$ 粉と適量の水とを混ぜ合わせ、更に適量の酢酸と、アルミナ固形分2.5%のアルミナゾルを添加し、ボールミルで15時間解碎して、担持スラリーを調製した。得られた担持スラリー中に中間触媒体Aをディップして、 $P_d = 200\text{ g}/f t^3$ 、 $B_a O = 0.025\text{ g}/cc$ 、 $A_{12}O_3 = 0.10\text{ g}/cc$ となるように被覆し、乾燥工程及び焼成工程を経て、触媒体Dを得た。工程の概略を図4に示す。

【0063】（触媒体E）硝酸パラジウム水溶液に、酸化バリウム粒子を混ぜ550°Cで3時間仮焼して、 $P_d$ プレドープ $B_a O$ 複合酸化物を得た。そして、得られた $P_d$ プレドープ $B_a O$ 複合酸化物を解碎した後、適量の水を混ぜ合わせ、更に適量の酢酸と、アルミナ固形分2.5%のアルミナゾルを添加し、ボールミルで15時間解碎して、担持スラリーを調製した。得られた担持スラリー中にモノリス担体（日本碍子（株）製のコーチェライトハニカム、直径93mm、長さ100mm）をディップして、 $P_d = 200\text{ g}/f t^3$ 、 $B_a O = 0.025\text{ g}/cc$ となるように被覆し、乾燥工程及び焼成工程を経て、触媒体Eを形成した。工程の概略を図5に示す。

【0064】（触媒体F）市販の $\gamma-A_{12}O_3$ に硝酸バリウム水溶液を含浸担持し、700°Cで3時間で仮焼して、酸化バリウム-アルミナ複合酸化物を得た。そして、得られた酸化バリウム-アルミナ複合酸化物を解碎して酸化バリウム-アルミナ複合酸化物粉末とし、これに硝酸パラジウム水溶液と適量の酢酸を添加してボールミルで15時間解碎した。次いで得られたスラリーを100°Cで15時間乾燥し、更に550°Cで3時間焼成して $P_d - B_a O$ プレドープ $A_{12}O_3$ 粉を得た。こうして得られた $P_d - B_a O$ プレドープ $A_{12}O_3$ 粉と適量の水、酸化バリウム粉末を混ぜ合わせ、更に適量の酢酸と、アルミナ固形分2.5%のアルミナゾルを添加し、ボールミルで15時間解碎して、担持スラリーを調製した。得られた担持スラリー中にモノリス担体（日本碍子（株）製のコーチェライトハニカム、直径93mm、長さ100mm）をディップして、 $P_d = 200\text{ g}/f t^3$ 、 $B_a O = 0.025\text{ g}/cc$ 、 $A_{12}O_3 = 0.10\text{ g}/cc$ となるように被覆し、乾燥工程及び焼成工程を経て、触媒体Fを形成した。工程の概略を図6に示す。

【0065】（触媒体G）市販の $\gamma-A_{12}O_3$ 、硝酸パラジウム水溶液を含浸担持し、550°Cで3時間焼成し、 $P_d$ プレドープ $A_{12}O_3$ を得た。得られた $P_d$ プレドープ $A_{12}O_3$ を解碎した後、適量の水を混ぜ合わせ、更に適量の酢酸と、アルミナ固形分2.5%のアルミナゾルを添加し、ボールミルで15時間解碎して、担持スラリーを調製した。得られた担持スラリー中にモノリス担体（日本碍子（株）製のコーチェライトハニカム、直径93mm、長さ100mm）をディップして、 $P_d = 200\text{ g}/f t^3$ 、 $B_a O = 0.025\text{ g}/cc$ 、 $A_{12}O_3 = 0.10\text{ g}/cc$ となるように被覆し、乾燥工程及び焼成工程を経て、触媒体Fを形成した。工程の概略を図6に示す。

【0066】（触媒体H）市販の $\gamma-A_{12}O_3$ 、硝酸パラジウム水溶液を含浸担持し、550°Cで3時間焼成し、 $P_d$ プレドープ $A_{12}O_3$ を得た。得られた $P_d$ プレドープ $A_{12}O_3$ を解碎した後、適量の水を混ぜ合わせ、更に適量の酢酸と、アルミナ固形分2.5%のアルミナゾルを添加し、ボールミルで15時間解碎して、担持スラリーを調製した。得られた担持スラリー中にモノリス担体（日本碍子（株）製のコーチェライトハニカム、直径93mm、長さ100mm）をディップして、 $P_d = 200\text{ g}/f t^3$ 、 $B_a O = 0.025\text{ g}/cc$ 、 $A_{12}O_3 = 0.10\text{ g}/cc$ となるように被覆し、乾燥工程及び焼成工程を経て、触媒体Fを形成した。工程の概略を図6に示す。

9.3 mm、長さ100 mm)をディップして被覆し、乾燥工程及び焼成工程を経て、中間触媒体を形成した。こうして得た中間触媒体を硝酸バリウム水溶液に含浸させた後、700°Cで3時間焼成し、最終的にPd = 200 g/f t<sup>3</sup>、BaO = 0.025 g/cc、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.10 g/ccとなるようにして触媒体Gを得た。工程の概略を図7に示す。

【0066】(触媒体H) 上記触媒体Aの説明で述べた複合酸化物αに適量の水を混ぜ合わせ、更に適量の酢酸と、アルミナ固形分2.5%のアルミニナゾルを添加し、ボールミルで15時間解碎して、担持スラリーを調製した。得られた担持スラリー中にモノリス担体(日本碍子(株)製のコーチェライトハニカム、直径9.3 mm、長さ100 mm)をディップして被覆し、乾燥工程及び焼成工程を経て、中間触媒体を形成した。こうして得た中間触媒体を硝酸パラジウム水溶液に含浸させた後、550°Cで1時間焼成し、最終的にPd = 200 g/f t<sup>3</sup>、BaO = 0.025 g/cc、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.10 g/ccとなるようにして触媒体Hを得た。工程の概略を図8に示す。

【0067】(触媒体I) 市販のγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に適量の水を混ぜ合わせ、更に適量の酢酸と、アルミナ固形分2.5%のアルミニナゾルを添加し、ボールミルで15時間解碎して、担持スラリーを調製した。得られた担持スラリー中にモノリス担体(日本碍子(株)製のコーチェライトハニカム、直径9.3 mm、長さ100 mm)をディップして被覆し、乾燥工程及び焼成工程を経て、中間触媒体を得た。この中間触媒体を硝酸バリウム水溶液と硝酸パラジウム水溶液の混合液に含浸させた後、700°Cで3時間焼成し、最終的にPd = 200 g/f t<sup>3</sup>、BaO = 0.025 g/cc、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.10 g/ccとなるようにして触媒体Iを得た。工程の概略を図9に示す。

【0068】(触媒体J) 酸化バリウム粉末に硝酸パラジウム水溶液と適量の酢酸を添加してボールミルで15時間解碎した。次いで得られたスラリーを100°Cで15時間乾燥し、更に550°Cで3時間焼成してPdプレードープBaO粉を得た。こうして得られたPdプレードープBaO粉に、上記触媒体Aの説明で述べた複合酸化物αと、適量の水を混ぜ合わせ、更に適量の酢酸と、アルミナ固形分2.5%のアルミニナゾルを添加し、ボールミルで15時間解碎して、担持スラリーを調製した。得られた担持スラリー中にモノリス担体(日本碍子(株)製のコーチェライトハニカム、直径9.3 mm、長さ100 mm)をディップしてPd = 200 g/f t<sup>3</sup>、BaO = 0.025 g/cc、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.10 g/ccとなるように被覆し、乾燥工程及び焼成工程を経て、触媒体Jを形成した。工程の概略を図10に示す。

【0069】(触媒体K) 市販のγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に硝酸パラジウム水溶液と適量の酢酸を添加してボールミルで15時間解碎した。次いで得られたスラリーを100°Cで15時間乾燥し、更に550°Cで3時間焼成してPdプレードープAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。こうして得られたPdプレードープAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉と適量の水を混ぜ合わせ、更に適量の酢酸と、アルミナ固形分2.5%のアルミニナゾルを添加し、ボールミルで15時間解碎して、担持スラリーを調製した。得られた担持スラリー中にモノリス担体(日本碍子(株)製のコーチェライトハニカム、直径9.3 mm、長さ100 mm)をディップしてPd = 200 g/f t<sup>3</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.10 g/ccとなるように被覆し、乾燥工程及び焼成工程を経て、触媒体Kを形成した。工程の概略を図11に示す。

5時間解碎した。次いで得られたスラリーを100°Cで15時間乾燥し、更に550°Cで3時間焼成してPdプレードープAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。こうして得られたPdプレードープAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉と適量の水を混ぜ合わせ、更に適量の酢酸と、アルミナ固形分2.5%のアルミニナゾルを添加し、ボールミルで15時間解碎して、担持スラリーを調製した。得られた担持スラリー中にモノリス担体(日本碍子(株)製のコーチェライトハニカム、直径9.3 mm、長さ100 mm)をディップしてPd = 200 g/f t<sup>3</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.10 g/ccとなるように被覆し、乾燥工程及び焼成工程を経て、触媒体Kを形成した。工程の概略を図11に示す。

【0070】(触媒体A～Kの着火温度測定) 上記のようにして得られた触媒体について、そのHC着火性能を推定するために次的方式で検討した。すなわち、コードスタート時を模擬した合成排ガスを用い、表1に示すようなリッチ側の排ガス組成( $\lambda = 0.95$ )において、合成排ガス中のHC成分の転化率が50%となるときの温度を着火温度として測定する方式(以下、この方式を「測定方式1」という)である。まず、得られた触媒体の着火温度を測定方式1で測定した。その後、各触媒体を750°Cの実エンジン排ガスにさらし、燃料カットモードを取り入れて合計100時間エージングした(以下「750°C × 100時間エージング」という)。そして、再び測定方式1によって着火温度を測定し、その結果(実施例1～10、比較例1)を表2に示した。なお、測定装置の概略は図12に示す。図12において、1は測定に供する触媒体、9は合成排ガスの成分となる各種ガスが入ったポンベ、3は所定組成の合成排ガスを合成するための混合ガス製造装置、7は電気炉、5はガス分析装置である。表2に示したとおり、二酸化窒素吸収剤を含む触媒体A～Jは、いずれの調製方法を用いることによっても、二酸化窒素吸収剤を含まない触媒体Kより低い着火温度を示した。中でも触媒体A及び触媒体Fが着火性能及び耐久性の点で好ましいことがわかった。すなわち、貴金属と二酸化窒素吸収剤とは近傍に配置されていることが着火特性の点で好ましく、また、含浸法よりはプレードープ法を用いる方が耐久性の点で好ましいことがわかった。更に、二酸化窒素吸収剤の少なくとも一部がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にプレードープされていることが好ましいこともわかった。

【0071】

【表1】

ガス種類	ガス濃度
N <sub>2</sub>	バランス
CO <sub>2</sub>	13.0%
O <sub>2</sub>	0.9%
CO	2.5%
H <sub>2</sub>	0.9%
HC	3300 ppm
NO	1400 ppm
SO <sub>2</sub>	20 ppm
H <sub>2</sub> O	10 %

【0072】

【表2】

	触媒体	着火温度(℃)	
		フレッシュ	耐久後
実施例 1	A	182	264
実施例 2	B	184	267
実施例 3	C	186	268
実施例 4	D	192	274
実施例 5	E	195	277
実施例 6	F	183	264
実施例 7	G	182	278
実施例 8	H	182	281
実施例 9	I	193	279
実施例 10	J	185	270
比較例 1	K	242	296

【0073】〔貴金属の種類の検討〕 次に、貴金属の種類の検討を行った。なお、以下の触媒体の調製においては、表2に示す結果より着火特性、耐久性ともに特に良好であった触媒体Aの調製方法に基づいて、貴金属等をアルミナ粉末にプレードープした後、モノリス担体にウォッシュコートすることにした。以下の手順により、触媒体を調製し、後述する実施例に供した。

【0074】(触媒体L) 硝酸パラジウム水溶液の代わりに、塩化白金水溶液を用いること以外は上記触媒体Aと同様にして、P<sub>t</sub> = 200 g / f t<sup>3</sup>となるような触媒体Lを得た。

【0075】(触媒体M) 硝酸パラジウム水溶液の代わりに、硝酸パラジウムと塩化白金の混合水溶液を用いること以外は上記触媒体Aと同様にして、P<sub>t</sub> = 50 g / f t<sup>3</sup>、P<sub>d</sub> = 150 g / f t<sup>3</sup>となるような触媒体Mを得た。

【0076】(触媒体N) 上記触媒体Aの説明で述べた複合酸化物 $\alpha$ に硝酸パラジウム水溶液と適量の酢酸を添加してボールミルで15時間解碎した。次いで得られたスラリーを100°Cで15時間乾燥し、更に550°Cで3時間焼成してP<sub>d</sub>-BaOプレードープAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。また、複合酸化物 $\alpha$ に塩化白金水溶液と適量の酢酸を添加してボールミルで15時間解碎した。次いで得られたスラリーを100°Cで15時間乾燥し、更に550°Cで3時間焼成してP<sub>t</sub>-BaOプレードープAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。こうして得られたP<sub>d</sub>-BaOプレードープAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉とP<sub>t</sub>-BaOプレードープAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉と適量の水を混ぜ合わせ、更に適量の酢酸と、アルミナ固形分2.5%のアルミニナゾルを添加し、ボールミルで15時間解碎して、担持スラリーを調製した。得られた担持スラリー中にモノリス担体(日本碍子(株)製のコーチェライトハニカム、直径93mm、長さ100mm)をディップして、P<sub>t</sub> = 50 g / f t<sup>3</sup>、P<sub>d</sub> = 150 g / f t<sup>3</sup>、BaO = 0.025 g / cc、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.10 g / ccとなるように被覆し、乾燥工程及び焼成工程を経て、触媒体Nを形成した。

【0077】(触媒体O) 上記触媒体Aの説明で述べた複合酸化物 $\alpha$ に硝酸パラジウム水溶液と適量の酢酸を添

加してボールミルで15時間解碎した。次いで得られたスラリーを100°Cで15時間乾燥し、更に550°Cで3時間焼成してP<sub>d</sub>-BaOプレードープAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。

こうして得られたP<sub>d</sub>-BaOプレードープAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉と適量の水を混ぜ合わせ、更に適量の酢酸と、アルミナ固形分2.5%のアルミニナゾルを添加し、ボールミルで15時間解碎して、担持スラリーを調製した。得られた担持スラリー中にモノリス担体(日本碍子(株)製のコーチェライトハニカム、直径93mm、長さ100mm)をディップして、所定の担持量になるようにして中間触媒体を得た。次にγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉に塩化白金水溶液と適量の酢酸を添加してボールミルで15時間解碎した。

次いで得られたスラリーを100°Cで15時間乾燥し、更に550°Cで3時間焼成してP<sub>t</sub>プレードープAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。得られたP<sub>t</sub>プレードープAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉と適量の水を混ぜ合わせ、更に適量の酢酸と、アルミナ固形分2.5%のアルミニナゾルを添加し、ボールミルで15時間解碎して、担持スラリーを調製した。得られた担持スラリー中に中間触媒体をディップして、最終的にP<sub>t</sub> = 50 g / f t<sup>3</sup>、P<sub>d</sub> = 150 g / f t<sup>3</sup>、BaO = 0.025 g / cc、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.10 g / ccとなるように被覆して触媒体Oを得た。

【0078】(触媒体A、L～Oの着火温度測定) 上記のようにして得られた触媒体について、そのHC着火性能を推定するため、750°C × 100時間エージングした後、測定方式1によって着火温度を測定し、その結果(実施例11～14)を表3に示した。表3に示したとおり、触媒体NがHC着火性能に優れ、かつ十分な耐久性を持つものであることがわかった。すなわち、P<sub>t</sub>とP<sub>d</sub>とを含み、そのP<sub>t</sub>とP<sub>d</sub>とを別々のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉にプレードープした触媒体が好ましいことがわかった。

【0079】

【表3】

	触媒体	着火温度(℃)
実施例 1	A	264
実施例 11	L	361
実施例 12	M	186
実施例 13	N	184
実施例 14	O	186

【0080】[触媒粒子の検討] 次に、触媒粒子の検討を行った。かねて以下のような触媒体の調製について、触媒

体L～Oと同じく、好ましい調製方法の1つと判断される触媒体Aの調製方法に基づいて、貴金属等をアルミナ粉末にプレドープした後、モノリス担体にウォッシュコートすることにした。以下の手順により、触媒粒子を調製し、後述する実施例に供した。

【0081】(1) Pd担持Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉

市販のγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に硝酸パラジウムの水溶液と酢酸を添加して、ボールミルで15時間解碎した。このようにして得られたスラリーを100°Cで15時間乾燥し、更に500°Cで3時間焼成してPd担持Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。

【0082】(2) Pd担持Li<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉

市販のγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に硝酸リチウムの水溶液を含浸担持し、700°Cで3時間で仮焼して、酸化リチウムーアルミナ複合酸化物(Li<sub>2</sub>Oが20重量%)を得た。得られた酸化リチウムーアルミナ複合酸化物を解碎し、更に硝酸パラジウムの水溶液と酢酸を添加して、ボールミルで15時間解碎した。このようにして得られたスラリーを100°Cで15時間乾燥し、更に550°Cで3時間焼成してPd担持Li<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。

【0083】(3) Pd担持Cs<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉

硝酸リチウム水溶液の代わりに硝酸セシウム水溶液を用いた以外は(2)と同様にしてPd担持Cs<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。

【0084】(4) Pd担持MgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉

硝酸リチウム水溶液の代わりに硝酸マグネシウム水溶液を用いた以外は(2)と同様にしてPd担持MgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。

【0085】(5) Pd担持CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉

硝酸リチウム水溶液の代わりに硝酸カルシウム水溶液を用いた以外は(2)と同様にしてPd担持CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。

【0086】(6) Pd担持SrO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉

硝酸リチウム水溶液の代わりに硝酸ストロンチウム水溶液を用いた以外は(2)と同様にしてPd担持SrO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。

【0087】(7) Pd担持BaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉

硝酸リチウム水溶液の代わりに硝酸バリウム水溶液を用いた以外は(2)と同様にしてPd担持BaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。

【0088】(8) Pd担持Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉

硝酸リチウム水溶液の代わりに硝酸イットリウム水溶液を用いた以外は(2)と同様にしてPd担持Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。

【0089】(9) Pd担持ZrO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉

硝酸リチウム水溶液の代わりに硝酸ジルコニル水溶液を用いた以外は(2)と同様にしてPd担持ZrO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。

【0090】(10) Pd担持La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉

硝酸リチウム水溶液の代わりに硝酸ラントニン水溶液を用いた以外は(2)と同様にしてPd担持La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。

いた以外は(2)と同様にしてPd担持La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。

【0091】(11) Pd担持CeO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉  
硝酸リチウム水溶液の代わりに硝酸セリウム水溶液を用いた以外は(2)と同様にしてPd担持CeO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。

【0092】(12) Pd担持ThO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉  
硝酸リチウム水溶液の代わりに硝酸トリウム水溶液を用いた以外は(2)と同様にしてPd担持ThO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。

【0093】(13) Pd担持HfO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉  
市販のγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に酸化ハフニウム粉末を、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対し20重量%添加し、更に硝酸パラジウムの水溶液と酢酸を添加して、ボールミルで15時間解碎した。このようにして得られたスラリーを100°Cで15時間乾燥し、更に550°Cで3時間焼成してPd担持HfO<sub>2</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。

【0094】(14) Pd担持YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉

20 酸化イットリウムと炭酸バリウム、酸化銅をY:Ba:Cu=1:2:3になるよう混合し、酸素存在下900°Cで仮焼し、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>粉を得た。そして、このようにして得られたYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>粉を酸化ハフニウム粉末の代わりに用いることによって、(13)と同様にしてPd担持YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。

【0095】(15) Pd担持CdO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉  
硝酸リチウム水溶液の代わりに硝酸カドミウム水溶液を用いた以外は(2)と同様にしてPd担持CdO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。

【0096】(16) Pd担持K<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉  
硝酸リチウム水溶液の代わりに硝酸カリウム水溶液を用いた以外は(2)と同様にしてPd担持K<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。

【0097】(17) Pt担持Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉  
硝酸パラジウム水溶液の代わりに塩化白金の水溶液を用いた以外は(1)と同様にして、Pt担持Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。

【0098】(18) Pt担持Li<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉  
硝酸パラジウム水溶液の代わりに塩化白金の水溶液を用いた以外は(2)と同様にして、Pt担持Li<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。

【0099】(19) Pt担持Cs<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉  
硝酸パラジウム水溶液の代わりに塩化白金の水溶液を用いた以外は(3)と同様にして、Pt担持Cs<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。

【0100】(20) Pt担持MgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉  
硝酸パラジウム水溶液の代わりに塩化白金の水溶液を用いた以外は(4)と同様にして、Pt担持MgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を得た。

【0101】(21) Pt担持CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉

硝酸パラジウム水溶液の代わりに塩化白金の水溶液を用いた以外は(5)と同様にして、Pt担持 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉を得た。

【0102】(22) Pt担持 $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉  
硝酸パラジウム水溶液の代わりに塩化白金の水溶液を用いた以外は(6)と同様にして、Pt担持 $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉を得た。

【0103】(23) Pt担持 $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉  
硝酸パラジウム水溶液の代わりに塩化白金の水溶液を用いた以外は(7)と同様にして、Pt担持 $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉を得た。

【0104】(24) Pt担持 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉  
硝酸パラジウム水溶液の代わりに塩化白金の水溶液を用いた以外は(8)と同様にして、Pt担持 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉を得た。

【0105】(25) Pt担持 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉  
硝酸パラジウム水溶液の代わりに塩化白金の水溶液を用いた以外は(9)と同様にして、Pt担持 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉を得た。

【0106】(26) Pt担持 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉  
硝酸パラジウム水溶液の代わりに塩化白金の水溶液を用いた以外は(10)と同様にして、Pt担持 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉を得た。

【0107】(27) Pt担持 $\text{CeO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉  
硝酸パラジウム水溶液の代わりに塩化白金の水溶液を用いた以外は(11)と同様にして、Pt担持 $\text{CeO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉を得た。

【0108】(28) Pt担持 $\text{ThO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉  
硝酸パラジウム水溶液の代わりに塩化白金の水溶液を用いた以外は(12)と同様にして、Pt担持 $\text{ThO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉を得た。

【0109】(29) Pt担持 $\text{HfO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉  
硝酸パラジウム水溶液の代わりに塩化白金の水溶液を用いた以外は(13)と同様にして、Pt担持 $\text{HfO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉を得た。

【0110】(30) Pt担持 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉  
硝酸パラジウム水溶液の代わりに塩化白金の水溶液を用いた以外は(14)と同様にして、Pt担持 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

$\gamma \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉を得た。

【0111】(31) Pt担持 $\text{CdO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉  
硝酸パラジウム水溶液の代わりに塩化白金の水溶液を用いた以外は(15)と同様にして、Pt担持 $\text{CdO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉を得た。

【0112】(32) Pt担持 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉  
硝酸パラジウム水溶液の代わりに塩化白金の水溶液を用いた以外は(16)と同様にして、Pt担持 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 粉を得た。

【0113】(触媒体の調製) 上記のようにして得られた(1)～(32)の触媒粒子を、単独で、あるいは組み合わせて、これに適量の酢酸と水、更にアルミナ固形分2.5%のアルミナゾルを添加し、ボールミルで15時間解砕して、担持スラリーを調製した。得られた担持スラリー中にモノリス担体(日本碍子(株)製のコーチェライトハニカム、直径9.3mm、長さ100mm)をディップして、所定の担持量となるように被覆し、乾燥工程及び焼成工程を経て、触媒体を得た。触媒体の各担持量は、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.10\text{ g}/\text{cc}$ 、二酸化窒素吸収剤=0.25g/ccであり、貴金属に関しては、Pdのみの場合は $Pd = 200\text{ g}/\text{ft}^3$ 、Ptのみの場合は $Pt = 200\text{ g}/\text{ft}^3$ 、PtとPdの両方がある場合は $Pt = 50\text{ g}/\text{ft}^3$ 、 $Pd = 150\text{ g}/\text{ft}^3$ となるようにした。

【0114】(着火温度測定) 上記のようにして得られた触媒体のHC着火性能を測定した。最初に、得られた各触媒体の着火温度を測定方式1で測定した。その後、 $750^\circ\text{C} \times 100$ 時間エージングした後再び、各触媒について着火温度を測定した。その結果(実施例1～7)を表4に示す。表4に示したとおり、二酸化窒素吸収剤の存在によって、二酸化窒素吸収剤の存在しない場合より飛躍的に着火温度を下げることができる事がわかった。中でも二酸化窒素吸収剤として、バリウム、マグネシウム、セシウム、ランタン、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 等を含む触媒体がHC着火性能に優れ、かつ十分な耐久性を持つものであることがわかった。

【0115】

【表4】

実施例	貴金属種	吸收剤種	着火温度(℃)	
			フレッシュ	耐久後
1 5	Pd	—	2 4 2	2 9 6
1 6	Pd	Li	1 9 2	3 0 6
1 7	Pd	Cs	1 5 8	2 6 4
1 8	Pd	Mg	1 7 3	2 6 4
1 9	Pd	Ca	1 8 7	3 1 3
2 0	Pd	Sr	1 8 5	2 9 3
2 1	Pd	Ba	1 8 2	2 6 4
2 2	Pd	Y	2 0 3	2 8 0
2 3	Pd	Zr	1 8 8	2 7 4
2 4	Pd	Hf	1 9 1	2 8 2
2 5	Pd	La	1 7 7	2 6 6
2 6	Pd	Ce	2 1 2	2 9 1
2 7	Pd	Th	2 2 2	2 9 2
2 8	Pd	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	1 8 8	2 6 8
2 9	Pd	Cd	2 4 7	3 1 4
3 0	Pd	K	1 8 2	3 2 0
3 1	Pd	Zr, Ba	1 8 3	2 6 4
3 2	Pd	Cs, La	1 6 2	2 6 6
3 3	Pd	Ca, Li	1 9 4	3 1 0
3 4	Pd	Ba, Mg	1 7 3	2 6 5
3 5	Pt	—	3 9 0	4 4 3
3 6	Pt	Li	3 4 3	4 5 5
3 7	Pt	Cs	2 5 7	4 2 0
3 8	Pt	Mg	2 6 6	3 5 2
3 9	Pt	Ca	3 3 5	4 6 7
4 0	Pt	Sr	3 3 1	4 4 0
4 1	Pt	Ba	2 6 0	3 6 1
4 2	Pt	Y	3 4 0	4 2 9
4 3	Pt	Zr	2 6 6	3 5 0
4 4	Pt	Hf	2 8 8	3 7 3

実施例	貴金属種	吸收剤種	着火温度(℃)	
			フレッシュ	耐久後
4 5	Pt	La	2 7 0	3 5 7
4 6	Pt	Ce	3 3 8	4 0 3
4 7	Pt	Th	3 4 3	3 9 9
4 8	Pt	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	2 6 3	3 6 8
4 9	Pt	Cd	3 9 7	4 5 5
5 0	Pt	K	2 6 4	4 4 9
5 1	Pt	Zr, Ba	2 6 2	3 5 4
5 2	Pt	Cs, La	2 6 2	3 6 1
5 3	Pt	Ca, Li	3 4 6	4 6 6
5 4	Pt	Ba, Mg	2 6 0	3 5 7
5 5	Pt, Pd	—	2 4 3	2 9 9
5 6	Pt, Pd	Li	1 5 2	2 9 7
5 7	Pt, Pd	Cs	1 4 2	1 9 7
5 8	Pt, Pd	Mg	1 4 6	1 8 2
5 9	Pt, Pd	Ca	1 5 6	2 9 8
6 0	Pt, Pd	Sr	1 6 9	2 0 4
6 1	Pt, Pd	Ba	1 4 8	1 8 4
6 2	Pt, Pd	Y	1 7 3	2 1 1
6 3	Pt, Pd	Zr	1 5 3	1 8 2
6 4	Pt, Pd	Hf	1 6 4	1 9 7
6 5	Pt, Pd	La	1 5 0	1 8 3
6 6	Pt, Pd	Ce	1 8 1	2 4 1
6 7	Pt, Pd	Th	1 8 4	2 3 9
6 8	Pt, Pd	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	1 4 3	1 8 2
6 9	Pt, Pd	Cd	2 4 8	3 0 3
7 0	Pt, Pd	K	1 5 7	2 9 7
7 1	Pt, Pd	Zr, Ba	1 5 3	1 8 7
7 2	Pt, Pd	Cs, La	1 5 2	1 8 6
7 3	Pt, Pd	Ca, Li	1 6 0	2 9 7
7 4	Pt, Pd	Ba, Mg	1 5 1	1 8 4

【0116】 [触媒成分担持量の検討] 次に、貴金属及び二酸化窒素吸収剤の担持量の検討を行った。貴金属(Pt、Pd)の担持量又は二酸化窒素吸収剤(BaO)の担持量が異なる以外、触媒体Nと同様にして触媒体を作製した。これらの触媒体を、750°C × 100時間エージングした後、測定方式1で着火温度を測定した。その結果(実施例13、75~80)を表5に示す。表5に示すように、BaOを担持した実施例は、いずれも比較例2より低温で着火しており、中でも担持量0.025 g/ccのものが良好であった。これは、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にプレドープした状態でモノリス担体に担持されたBaO量がNO<sub>2</sub>の吸収容量として十分で、かつγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の高比表面積を有効に活用し得る好適な量であったためと推定される。また、貴金属担持量については、総担持量が200 g/f t<sup>3</sup>のとき良好な結果が得られた。この結果より、基金属量が少なすぎると十分な触媒効果が得られず、多すぎると焼結が起こって分散性が低下すると推定される。

## 【0117】

【表5】

30

	貴金属総担持量(g/f t <sup>3</sup> )	NO <sub>2</sub> 吸収剤担持量(g/cc)	着火温度(℃)
実施例13	200	0.025	184
実施例75	200	0.005	289
実施例76	200	0.010	233
実施例77	200	0.250	228
実施例78	200	0.400	246
実施例79	30	0.025	250
実施例80	500	0.025	185
比較例2	200	0	299

【0118】 [触媒成分の配置の検討] 触媒体を構成する貴金属及び二酸化窒素吸収剤の配置の検討を行うため、以下の触媒体P~Wを作製した。

【0119】 (触媒体P) 1つのモノリス担体(日本碍子(株)製コーチェライトハニカム、直径9.3mm、長さ100mm)上にガス流れ方向に対して上流側にPtをプレドープAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を、下流側にPd・BaOプレドープAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を担持して、最終的にPt=50 g/f t<sup>3</sup>、Pd=150 g/f t<sup>3</sup>、BaO=0.025 g/cc、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=0.10 g/ccとなるようにした触媒体Pを得た。

【0120】 (触媒体Q) 1つのモノリス担体(日本碍子(株)製コーチェライトハニカム、直径9.3mm、長さ100mm)上にガス流れ方向に対して上流側にPt・BaOプレドープAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を、下流側にPdプレドープAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を担持して、最終的にPt=50 g/f t<sup>3</sup>、Pd=150 g/f t<sup>3</sup>、BaO=0.025 g/ccとなるようにした触媒体Qを得た。

50

c、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.10 \text{ g}/\text{cc}$ となるようにした触媒体Qを得た。

【0121】(触媒体R) 1つのモノリス担体(日本碍子(株)製コーチェライトハニカム、直径93mm、長さ100mm)上にガス流れ方向に対して上流側にP<sub>t</sub>プレドープ $\text{Al}_2\text{O}_3$ を、中央部にB<sub>a</sub>Oプレドープ $\text{Al}_2\text{O}_3$ を、下流側にP<sub>d</sub>プレドープ $\text{Al}_2\text{O}_3$ を担持して、最終的に $P_t = 50 \text{ g}/\text{ft}^3$ 、 $P_d = 150 \text{ g}/\text{ft}^3$ 、 $B_a\text{O} = 0.025 \text{ g}/\text{cc}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.10 \text{ g}/\text{cc}$ となるようにした触媒体Rを得た。

【0122】(触媒体S) 1つのモノリス担体(日本碍子(株)製コーチェライトハニカム、直径93mm、長さ100mm)上にガス流れ方向に対して上流側にB<sub>a</sub>Oプレドープ $\text{Al}_2\text{O}_3$ を、下流側に、 $P_t$ プレドープ $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $P_d$ プレドープ $\text{Al}_2\text{O}_3$ を担持して、最終的に $P_t = 50 \text{ g}/\text{ft}^3$ 、 $P_d = 150 \text{ g}/\text{ft}^3$ 、 $B_a\text{O} = 0.025 \text{ g}/\text{cc}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.10 \text{ g}/\text{cc}$ となるようにした触媒体Sを得た。

【0123】(触媒体T) モノリス担体(日本碍子(株)製コーチェライトハニカム、直径93mm、長さ50mm)を2つ用いて、一方に $P_t$ プレドープ $\text{Al}_2\text{O}_3$ を担持し、もう一方に $P_d \cdot B_a\text{O}$ プレドープ $\text{Al}_2\text{O}_3$ を担持した。そして、この2つのモノリス担体の合計担持量が2つのモノリス担体の総体積に対して $P_t = 50 \text{ g}/\text{ft}^3$ 、 $P_d = 150 \text{ g}/\text{ft}^3$ 、 $B_a\text{O} = 0.025 \text{ g}/\text{cc}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.10 \text{ g}/\text{cc}$ になるようにした。この2つのモノリス担体用いて、上流側に $P_t$ の存在する担体を、下流側に $P_d$ と $B_a\text{O}$ の存在する担体を配置した触媒体Tを得た。

【0124】(触媒体U) モノリス担体(日本碍子(株)製コーチェライトハニカム、直径93mm、長さ50mm)を2つ用いて、一方に $P_t \cdot B_a\text{O}$ プレドープ $\text{Al}_2\text{O}_3$ を担持し、もう一方に $P_d$ プレドープ $\text{Al}_2\text{O}_3$ を担持した。そして、この2つのモノリス担体の合計担持量が2つのモノリス担体の総体積に対して $P_t = 50 \text{ g}/\text{ft}^3$ 、 $P_d = 150 \text{ g}/\text{ft}^3$ 、 $B_a\text{O} = 0.025 \text{ g}/\text{cc}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.10 \text{ g}/\text{cc}$ になるようにした。この2つのモノリスを用いて、上流側に $P_t$ と $B_a\text{O}$ の存在する担体を、下流側に $P_d$ の存在する担体を配置した触媒体Uを得た。

【0125】(触媒体V) モノリス担体(日本碍子(株)製コーチェライトハニカム、直径93mm、長さ33mm)を3つ用いて、一つに $P_t$ プレドープ $\text{Al}_2\text{O}_3$ を担持し、一つに $B_a\text{O}$ プレドープ $\text{Al}_2\text{O}_3$ を担持し、もう一つに $P_d$ プレドープ $\text{Al}_2\text{O}_3$ を担持した。そして、この3つのモノリス担体の合計担持量が3つのモノリス担体の総体積に対して $P_t = 50 \text{ g}/\text{ft}^3$ 、 $P_d = 150 \text{ g}/\text{ft}^3$ 、 $B_a\text{O} = 0.025 \text{ g}/\text{cc}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.10 \text{ g}/\text{cc}$ になるようにした。この3つのモノリス担体を用いて、上流側に $P_t$ の存在する担体を、中

央部に $B_a\text{O}$ の存在する担体を、下流側に $P_d$ の存在する担体を配置した触媒体Vを得た。

【0126】(触媒体W) モノリス担体(日本碍子(株)製コーチェライトハニカム、直径93mm、長さ50mm)を2つ用いて、一方に $B_a\text{O}$ プレドープ $\text{Al}_2\text{O}_3$ を担持し、もう一方に、 $P_d$ プレドープ $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $P_t$ プレドープ $\text{Al}_2\text{O}_3$ を担持した。そして、この2つのモノリス担体の合計担持量が2つのモノリス担体の総体積に対して $P_t = 50 \text{ g}/\text{ft}^3$ 、 $P_d = 150 \text{ g}/\text{ft}^3$ 、 $B_a\text{O} = 0.025 \text{ g}/\text{cc}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.10 \text{ g}/\text{cc}$ になるようにした。この2つのモノリス担体を用いて、上流側に $B_a\text{O}$ の存在する担体を、下流側に $P_t$ と $P_d$ の存在する担体を配置した触媒体Wを得た。

【0127】(触媒体N、P~Wの着火温度測定) 上記のようにして得られた触媒体N、P~WのHC着火性能を測定した。各触媒体を $750^\circ\text{C} \times 100$ 時間エージングした後、測定方式1で着火温度を測定した。その結果(実施例13、81~88)を表6に示す。表6に示したとおり、貴金属が $B_a\text{O}$ と混在した状態のものがより適していることがわかった。

#### 【0128】

【表6】

	触媒体	着火温度(°C)
実施例13	N	184
実施例81	P	184
実施例82	Q	187
実施例83	R	252
実施例84	S	264
実施例85	T	187
実施例86	U	192
実施例87	V	258
実施例88	W	264

【0129】[NO<sub>2</sub>吸収の時期の検討] 二酸化窒素吸収剤にNO<sub>2</sub>を吸収させる時期を検討した。これまで作製してきた触媒体のうち主な触媒体について、 $750^\circ\text{C} \times 100$ 時間エージングした後、測定方式1及び以下に示す測定方式2の2通りの方式で着火温度を測定し、その結果(実施例89~96)を表7に示した。表7に示したとおり、測定方法1でも測定方法2でもあまり違はず見られなかった。

【0130】(測定方式2) 各触媒体に、表8に示す組成の理論空燃比( $\lambda = 1.00$ )を模擬したガスを $40^\circ\text{C}$ 、30分間流した。その後、触媒体が室温まで十分に冷えた後で、表9に示す組成のコールドスタート時を模擬したリッヂ側組成( $\lambda = 0.95$ )の排ガスを流して、合成排ガス中のHC成分の転化率が50%となるときの温度を測定し、これを着火温度とした。

#### 【0131】

【表7】

	触媒体	NO <sub>2</sub> 吸収剤種	着火温度(℃)	
			測定方式1	測定方式2
実施例9 9	A	Ba	264	261
実施例9 0	—	Mg	264	265
実施例9 1	N	Ba	184	185
実施例9 2	—	Mg	182	182
実施例9 3	P	Ba	184	183
実施例9 4	Q	Ba	187	187
実施例9 5	R	Ba	252	247
実施例9 6	S	Ba	264	261

【0132】

【表8】

ガス種類	ガス濃度
N <sub>2</sub>	バランス
CO <sub>2</sub>	13.0%
O <sub>2</sub>	0.8%
CO	0.7%
H <sub>2</sub>	0.2%
HC	2800 ppm
NO	1100 ppm
SO <sub>2</sub>	20 ppm
H <sub>2</sub> O	10 %

【0133】

【表9】

ガス種類	ガス濃度
N <sub>2</sub>	バランス
CO <sub>2</sub>	13.0%
O <sub>2</sub>	0.9%
CO	2.5%
H <sub>2</sub>	0.9%
HC	3300 ppm
NO	500 ppm
SO <sub>2</sub>	20 ppm
H <sub>2</sub> O	10 %

【0134】 [外部よりNO<sub>2</sub>を導入した場合の着火温度] 外部よりNO<sub>2</sub>を導入した場合の触媒体の着火性能を検討した。これまで作製してきた触媒体のうち主な触媒体を、750°C × 100時間エージングした。次にエージングした触媒体を、外部からNO<sub>2</sub>ガスを導入できるようにした測定装置を用いて、以下に示す測定方式3及び測定方式4の2通りの方式で着火温度を測定し、その結果(実施例97～104)を表10に示した。表10に示すとおり、NO<sub>2</sub>を外部より導入することによっても、排ガス中に含まれるNOを酸化してNO<sub>2</sub>を得る場合と同様に低温で着火することがわかった。測定装置の概略は図13に示す。図13において、1は測定に供する触媒体、9は合成排ガスの成分となる各種ガスが入ったボンベ、3は所定組成の合成排ガスを合成するための混合ガス製造装置、11はNO<sub>2</sub>の入ったボンベ、7は電気炉、5はガス分析装置である。

【0135】 (測定方式3) 各触媒体に、表9に示す組成のコールドスタート時を模擬したリッチ側の合成排ガス( $\lambda = 0.95$ )を、表11に示す組成の二酸化窒素混合ガスを外部より導入しながら流し、合成排ガス中の

30 HC成分の転化率が50%となるときの温度を測定し、これを着火温度とした。

【0136】 (測定方式4) 各触媒体に、表8に示す組成の理論空燃比( $\lambda = 1.00$ )を模擬した合成排成ガスを、表11に示す組成の二酸化窒素混合ガスを外部より導入しながら、400°C、30分間流した。その後、触媒体が室温まで十分に冷えた後で、表9に示す組成のコールドスタート時を模擬したリッチ側組成の排ガスと、外部より導入した表11に示す組成の二酸化窒素混合ガスとを流して、合成排ガス中のHC成分の転化率が50%となるときの温度を測定し、これを着火温度とした。

【0137】

【表10】

	触媒体	NO <sub>2</sub> 吸収剤種	着火温度(℃)	
			測定方式3	測定方式4
実施例9 7	A	Ba	263	263
実施例9 8	—	Mg	266	262
実施例9 9	N	Ba	184	182
実施例10 0	—	Mg	180	183
実施例10 1	P	Ba	183	184
実施例10 2	Q	Ba	186	188
実施例10 3	R	Ba	183	182
実施例10 4	S	Ba	185	183

【0138】

【表11】

ガス種類	ガス濃度
N <sub>2</sub>	バランス
NO <sub>2</sub>	1.0%

30 【0139】 [排ガス浄化装置] 上記した触媒体N及び触媒体Kと、以下に示す触媒体X及び触媒体Yを用いて排ガス浄化装置を構成し、FTP試験を実施した。

【0140】 (触媒体X) 市販の $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に酢酸セリウムと酸化セリウム(定常走行時のOSC(酸素貯蔵能)向上剤)を酸化物換算で30重量%添加して、湿式で解碎し、乾燥後550°Cで仮焼してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CeO<sub>2</sub>複合酸化物を得た。これに塩化白金、Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液を用いてPt、Rhの各貴金属を含浸し、乾燥後500°Cで焼成して2種類の貴金属担持Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CeO<sub>2</sub>粉を得た。更に、この2種類の貴金属担持Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CeO<sub>2</sub>粉に別個に水と酢酸を適量添加し、モノリス担体(日本ガイシ(株)製のコーチェライトハニカム、隔壁厚6mm、セル密度400cells/mm<sup>2</sup>、体積1.7l)に、まずPt担持Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CeO<sub>2</sub>粉を第1触媒層として0.15g/cc担持し、更にRh担持Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CeO<sub>2</sub>粉を第1触媒層上に第2触媒層として0.05g/cc被覆担持し、最終的に500°Cで焼成して、触媒体Xを作製した。なお、触媒体Xの貴金属担持量は40g/ft<sup>3</sup>(Pt/Rh=5/1)となった。

【0141】 (触媒体Y) 市販の $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に酢酸セ

リウムと酸化セリウム(定常走行時のO<sub>2</sub>C向上剤)を酸化物換算で30重量%添加して、湿式で解碎し、乾燥後550°Cで仮焼してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・CeO<sub>2</sub>複合酸化物を得た。得られたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・CeO<sub>2</sub>複合酸化物に硝酸バリウム水溶液を混ぜ、更に酢酸を加えて湿式で解碎し、乾燥後700°Cで仮焼してBaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・CeO<sub>2</sub>複合酸化物(BaOはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の30重量%)を得た。これに塩化白金、Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液を用いてPt、Rhの各貴金属を含浸し、乾燥後500°Cで焼成して2種類の貴金属担持BaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・CeO<sub>2</sub>粉を得た。更に、この2種類の貴金属担持BaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・CeO<sub>2</sub>粉に別個に水と酢酸を適量添加し、モノリス担体(日本ガイシ(株)製のコーチェライトハニカム、隔壁厚6mm、セル密度400cpsi<sup>2</sup>、体積1.7l)に、まずPt担持BaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・CeO<sub>2</sub>粉を第1触媒層として0.15g/cc担持し、更にRh担持BaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・CeO<sub>2</sub>粉を第1触媒層上に第2触媒層として0.05g/cc被覆担持し、最終的に500°Cで焼成して、触媒体Yを作製した。なお、触媒体Yの貴金属担持量は40g/ft<sup>3</sup>(Pt/Rh=5/1)となった。

【0142】(FTP試験)上記触媒体を用いて排ガス浄化装置を構成し、排気量2000cc、4気筒エンジン搭載の試験車を使用して、FTP試験(LA-4モード)を実施した。装置は図14及び図15に示す2通りのものを構成した。図において、13はエンジン、1は触媒体N又は触媒体K、15は1の下流側に別個に設けた触媒体X又は触媒体Y、5はガス分析装置である。また、図15の装置では、酸素過剰の排ガスを得るために簡易的に二次空気をエアポンプで導入孔からエンジンクランクより90秒間、100l/minで導入した。排ガスはCVS法により採取し、エミッション値を算出した。図14の装置で得られた結果(実施例105、106、比較例3)を表12に、図15の装置で得られた結果を表13(実施例107、108、比較例4)に示す。表12に示すように本発明の低温着火性触媒体を用いることによって、コールドスタート時、ひいてはトータルのエミッション値を格段に下げる事ができた。また、表13に示すように、二次空気を導入した場合も、本発明の低温着火性触媒体を用いることによって、コールドスタート時、ひいてはトータルのエミッション値を格段に下げることができた。

## 【0143】

【表12】

	触媒体の配置 (上流側 → 下流側)	Bag. 1 (g/mile)	トータル (g/mile)
実施例105	触媒体N → 触媒体X	0.293	0.086
実施例106	触媒体N → 触媒体Y	0.286	0.079
比較例 3	触媒体K → 触媒体X	0.323	0.093

## 【0144】

【表13】

	触媒体の配置 (上流側 → 下流側)	Bag. 1 (g/mile)	トータル (g/mile)
実施例107	触媒体N → 触媒体X	0.179	0.048
実施例108	触媒体N → 触媒体Y	0.168	0.044
比較例 4	触媒体K → 触媒体X	0.264	0.053

## 【0145】

【発明の効果】本発明によれば、自動車等の内燃機関から放出される排ガス中の有害物質、特にガソリンエンジンのコールドスタート時に大量に放出されるHCを効果的に浄化することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】触媒体の調製工程の概略図である。

【図2】触媒体の調製工程の概略図である。

【図3】触媒体の調製工程の概略図である。

【図4】触媒体の調製工程の概略図である。

【図5】触媒体の調製工程の概略図である。

【図6】触媒体の調製工程の概略図である。

【図7】触媒体の調製工程の概略図である。

【図8】触媒体の調製工程の概略図である。

【図9】触媒体の調製工程の概略図である。

【図10】触媒体の調製工程の概略図である。

【図11】触媒体の調製工程の概略図である。

【図12】着火温度測定装置の概略図である。

【図13】着火温度測定装置の概略図である。

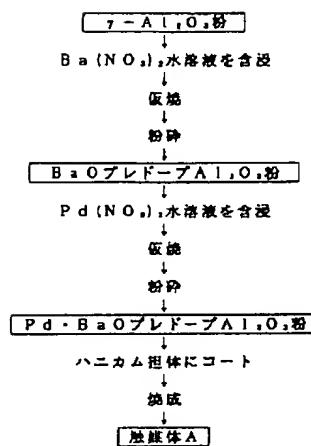
【図14】排ガス浄化装置の概略図である。

【図15】排ガス浄化装置の概略図である。

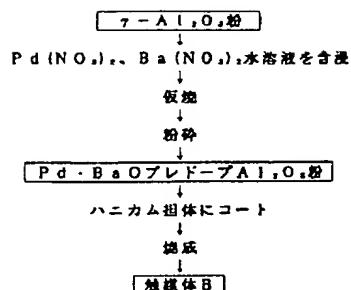
## 【符号の説明】

1…触媒体、3…混合ガス製造装置、5…ガス分析装置、7…電気炉、9…ポンベ、11…NO<sub>2</sub>ポンベ、13…エンジン、15…触媒体

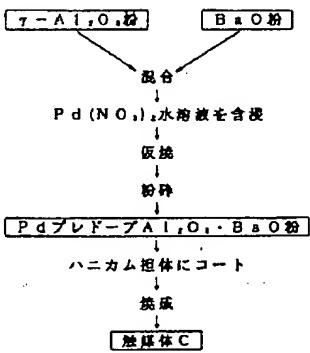
【図1】



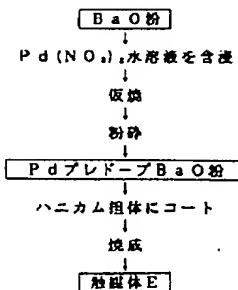
【図2】



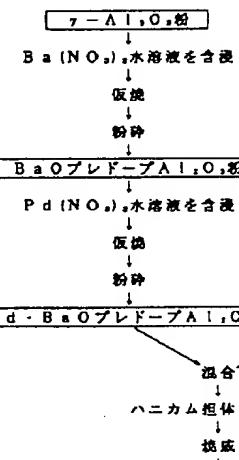
【図3】



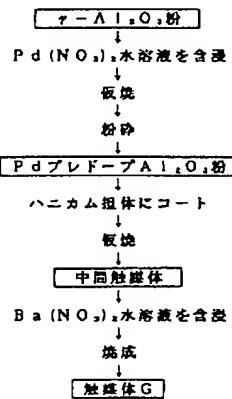
【図5】



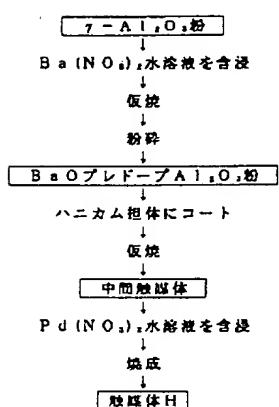
【図6】



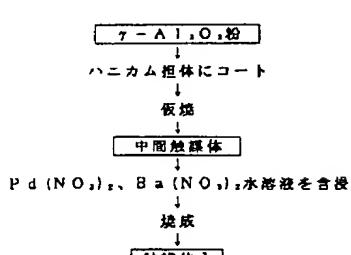
【図7】



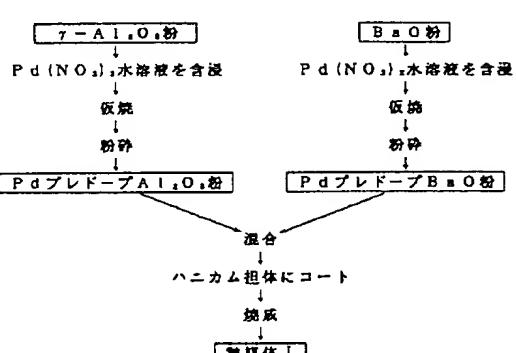
【図8】



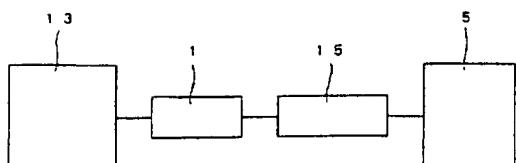
【図9】



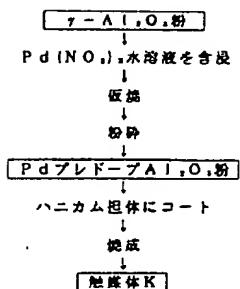
【図10】



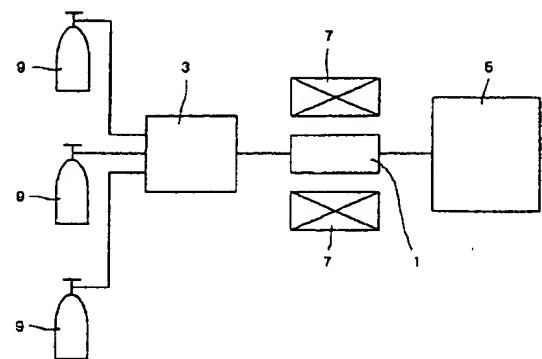
【図14】



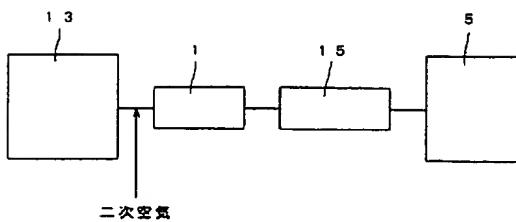
【図11】



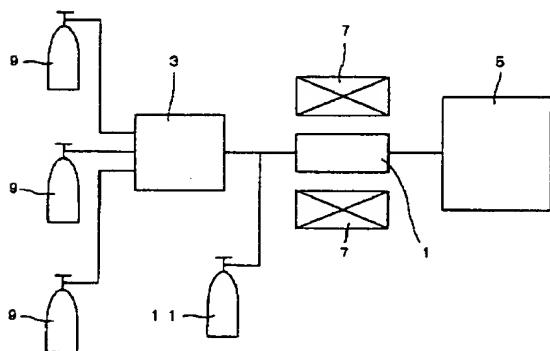
【図12】



【図15】



【図13】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 J 20/06

B 0 1 D 53/36

1 0 4 A

(72) 発明者 高橋 章

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日  
本碍子株式会社内